

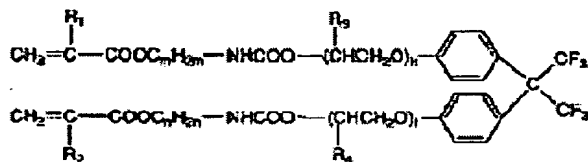
BIFUNCTIONAL ACRYLATE COMPOUND POLYMER AND USE THEREOF

Patent number: JP8104714
Publication date: 1996-04-23
Inventor: MATSUHIRA SHINYA; OGAWA MASARO; MINO SHUNSAKU
Applicant: SHOWA DENKO KK
Classification:
- international: A61K6/083; B05D7/24; C07C269/02; C07C271/16; C08F20/36; C09D4/02; C09D11/10; C09D133/06; C09J4/02; D06M15/277; G03C1/79; G03F7/027; H01B3/44; A61K6/02; B05D7/24; C07C269/00; C07C271/00; C08F20/00; C09D4/02; C09D11/10; C09D133/06; C09J4/02; D06M15/21; G03C1/775; G03F7/027; H01B3/44; (IPC1-7): B05D7/24; C08F20/36; C07C271/16; C09D133/06
- european:
Application number: JP19950090031 19950324
Priority number(s): JP19950090031 19950324; JP19880240798 19880928; JP19880326001 19881226

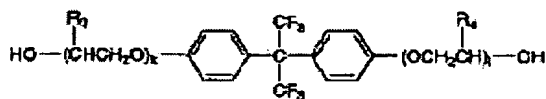
Report a data error here

Abstract of JP8104714

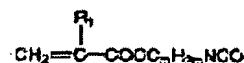
PURPOSE: To obtain a polymer excellent in strengths, gloss and transparency and useful for coating materials, optical materials, dental materials, etc., by polymerizing a bifunctional acrylate compound represented by a specified formula. **CONSTITUTION:** This polymer is a homopolymer or copolymer of a bifunctional acrylate compound represented by formula I (wherein R1 to R4 are each H or CH3; m and n are each 2 or 3; k and l are each 0 or 1-4). The compound of formula I is obtained by reacting a 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl) hexafluoropropane represented by formula II (wherein R3, R4, m and n are each as defined above) or an alkylene glycol ether thereof with isocyanatoalkyl (meth)acrylates represented by formulas III and/or IV (wherein R1, R2, m and n are each as defined above, provided that m≠n when R1=R2, and R1≠R2 when m=n). This compound is (co)-polymerized to obtain a polymer excellent in strengths, gloss and transparency. The compound of formula I is useful as a crosslinking agent and can be used as a starting material for inks, coating materials, adhesives, coating agents, molding resins, etc.



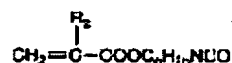
I



II



III



IV

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2683883号

(45) 発行日 平成9年(1997)12月3日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/36			C 0 8 F 20/36	
A 6 1 K 6/083	5 0 0		A 6 1 K 6/083	5 0 0
B 0 5 D 7/24	3 0 2		B 0 5 D 7/24	3 0 2 Z
C 0 7 C 269/02		9451-4H	C 0 7 C 269/02	
271/16		9451-4H	271/16	

請求項の数16(全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-90031
 (62) 分割の表示 特願平1-233508の分割
 (22) 出願日 平成1年(1989)9月8日

(65) 公開番号 特開平8-104714
 (43) 公開日 平成8年(1996)4月23日
 (31) 優先権主張番号 特願昭63-240798
 (32) 優先日 昭63(1988)9月28日
 (33) 優先権主張国 日本(J P)
 (31) 優先権主張番号 特願昭63-326001
 (32) 優先日 昭63(1988)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 松比良 伸也
 神奈川県横浜市磯子区汐見台3丁目2番地

(72) 発明者 小川 正郎
 千葉県流山市富士見台2丁目5番7号

(72) 発明者 三野 俊作
 神奈川県横浜市緑区千草台29-65

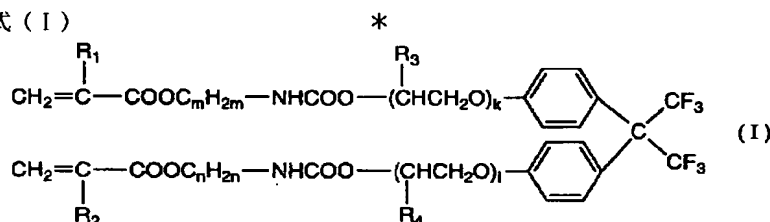
(74) 代理人 弁理士 大家 邦久

審査官 小林 均

(54) 【発明の名称】 二官能性アクリレート化合物重合体及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表わし、m及びnはそれぞれ独立して2または3を表わし、k及びlはそれぞれ独立して0または1~4の整数を表わす。)で示される化合物の単独重合体。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(I)で示される化合物及び該化合物と共重合し得る、少なくとも1種の

モノマー化合物との共重合体。

【請求項3】 請求項1記載の一般式(I)で示される化合物を含有する硬化性組成物。

【請求項4】 請求項1記載の一般式(I)で示される化合物からなる架橋剤。

【請求項5】 塗料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項6】 接着剤用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項7】 成形材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項8】 インキ用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項9】 電気絶縁材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項10】 光学材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項11】 ホトレジスト用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項12】 写真材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項13】 刷版材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

*【請求項14】 歯科材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項15】 繊維処理剤用である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項16】 医療材料用である請求項3記載の硬化性組成物。

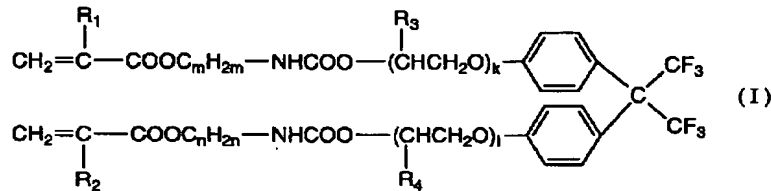
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な二官能性アクリレート化合物の重合体及びその用途に関する。さらに詳しく言えば、下記一般式(I)で表わされる二官能性アクリレート化合物の単独重合体、共重合体、及びその架橋剤としての用途、並びに硬化組成物としての種々の用途に関する。

【0002】

【化2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表わし、 m 及び n はそれぞれ独立して2または3を表わし、 k 及び l はそれぞれ独立して0または1～4の整数を表わす。)

【0003】

【従来の技術】従来より各種の多官能性アクリレート化合物が知られている。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-Aジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が、一般的に架橋剤あるいは各種合成樹脂原料として用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の多官能性モノマーを重合させようとする場合、酸素によ

って著しく阻害作用をうけるため、空気と接触している部分が硬化しにくく、また架橋剤として用いる場合に、架橋密度を上げて行くとそれだけ硬くはなるが、一方で脆くなるという問題点を有している。

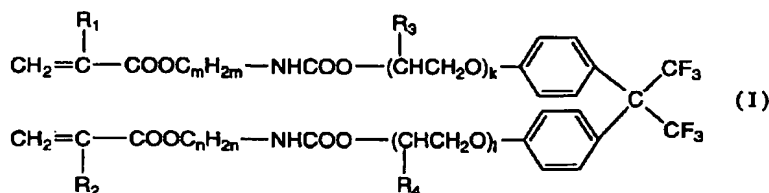
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、酸素による重合阻害作用を受けにくく、かつ架橋剤として用いた場合に架橋密度を上げて硬度を増して脆くならない新規な二官能性アクリレート化合物を得るに至った。この化合物は特に架橋剤として有用であり、インキ、塗料、接着剤、各種被覆剤、成型用樹脂等の原料として用いることができ、具体例としては下記の表1に示すものが挙げられる。

【0006】

【表1】

表 1

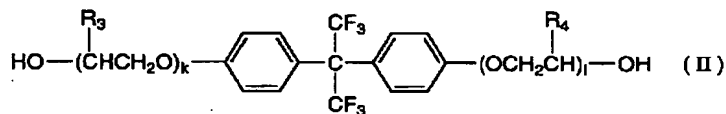


化合物 No.	式中の記号							
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m	n	k	l
1	CH ₃	CH ₃			2	2	0	0
2	H	H			2	2	0	0
3	CH ₃	CH ₃			3	3	0	0
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	2	2	1
5	CH ₃	CH ₃	H	H	2	2	4	4

【0007】

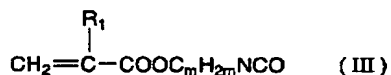
*【化3】

【製造方法】一般式 (I) の化合物は一般式 (II)



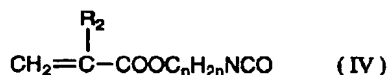
(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表わし、k 及び l はそれぞれ独立して 0 または 1~4 の整数を表わす。) で示される 2, 2-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンまたはそのアルキレングリコールエーテルと、一般式 (III)

【化4】



及び/または一般式 (IV)

【化5】



(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表わし、m 及び n はそれぞれ独立して 2 または 3 の整数を表わす。但し、R₁ = R₂ のときには m ≠ n、m = n のときには R₁ ≠ R₂ であることを条件とする。) で示されるイソシアナートアルキル (メタ) アクリレートとを反応させることによって製造することができる。

【0008】製造方法について更に具体的に説明すると、例えば、一般式 (II) で示される 2, 2-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、またはその (ポリ) アルキレングリコールエーテルと、一般式 (II) の化合物の -OH 基に相当する量、あるいはわずかに過剰量のイソシアナートアルキル (メタ) アクリレート (一般式 (III)) 及び/または一般式 (IV) の化合物) を無溶媒下、または溶媒中で反応させることにより、対応するウレタン化合物 (I) を得ることができる。

【0009】R₁ ≠ R₂ 及び/または m ≠ n であるウレタン化合物 (I) を合成する場合には、一般式 (II) の化合物と一般式 (III) の化合物をまず反応させ、生成物の中から対称型の化合物 (I) と未反応の化合物 (I) を除き、次いで残った OH 基に相当する量、あるいはその量よりもわずかに過剰量の一般式 (IV) の化合物を反応させる。この場合、最初に反応させる一般式 (II) の化合物の量は、化合物 (II) の OH 基の 1/2 に相当する量でもよいが、30%程度少ない量か、あるいは逆に多い量を反応させる方が次の分離が容易である。すなわち、水と混じり合わない溶媒中で、化合物 (II) とその OH 基の 1/2 の 130% に相当する量の化合物 (III) とを反応させ、次いで OH 基を Na 塩として水で抽出し、次に酸で中和して逆に有機溶媒で抽出し、水分を除いた後、残りの OH 基に相当する量あるいはわずかに過剰量の化合物 (IV) と反応させる。

【0010】上記の製造方法では、生成物が常温で固体であるため、ジクロロメタン、ジクロロエタンのような塩化物系、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素等の、イソシアナートに対して不活性な溶媒中で反応を行なうのが生成物の取り出しに便利である。

【0011】この時反応を速やかに進行させるために、触媒を用いるのがよい。触媒としては、錫化合物、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等、あるいは三級アミン、例えばDABCO（1，4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン）等が用いられる。使用する触媒の量は、イソシアナート中の加水分解性塩素の量によっても異なるがイソシアナート（メタ）アクリレート0.1～1.5重量%が適当である。

【0012】また反応工程中での重合を防止するため、重合禁止剤としてBHT（2，6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン）またはフェノチアジンをを用いることが望ましい。重合禁止剤の量としては、イソシアナートアルキル（メタ）アクリレートの200～2000ppm程度が適当である。

【0013】本反応は、極めて選択性の高い反応であり、また例えばエステル化反応のような生成水を除去する設備も必要としないので、工業的に容易に目的物

（I）を高い収率で得ることができる。このようにして得られた二官能性アクリレート化合物（I）はそのまま重合原料として用いることができるが、必要に応じてジクロロメタンのような溶媒に溶かしてアルカリ水及び／または水で洗浄してから用いることもできる。また溶液の形で得られる生成物は、水洗した後蒸発乾固によるか溶媒を卑溶媒と置き換えることにより析出させて純度のよいものとすることができる。

【0014】

【用途】一般式（I）で示される新規な二官能性アクリレート化合物は、単独で重合させて強度、光沢、透明性に優れた本発明の重合体を製造することができるが、反応性希釈剤としての他のモノマーと共重合させて共重合体としてもよく、また一般式（I）の化合物を少量架橋剤として用いても優れた特性を示す。具体的には、表面処理剤、例えば塗料、インキ、被覆材料、繊維処理剤、紙加工剤その他各種のコーティング材料、インキ、接着剤、シーリング剤、光学材料、歯科材料、医療材料、ホトレジスト、写真材料、電気絶縁材料、成形用樹脂等の原料として使用することができる。

【0015】モノマーの種類、組成

一般式（I）の化合物と共重合させられるモノマーの種類は用途分野により異なり、共重合可能なモノマーはすべて使用できるが、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）

アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ステアリルのような（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチルのような（メタ）アクリル酸シクロアルカンエステル類、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコールエステルのような（メタ）アクリル酸のヒドロキシルアルキルエステル類またはボルエーテルポリオールエステル類、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェネチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルエステル、（メタ）アクリル酸ベンゾイルオキシエステル、（メタ）アクリル酸シンナミルのような芳香環を含む（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸グリシジルのような環状エーテル基を含む（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸-2-アジリジニルエチルエステル、（メタ）アクリル酸-2-イソシアナートエチルエステル、（メタ）アクリル酸-N，N-ジメチル（またはジエチル）アミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸-N-ヒドロキシエチルアミノエチルエステルのような含窒素（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸-2，2，2-トリフルオロエチルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1，2，2-テトラヒドロパーフルオロオクチルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1，2，2-テトラヒドロパーフルオロオキシデシルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1，2，2-テトラヒドロパーフルオロドデシルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1-ジヒドロパーフルオロオクチルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1-ジヒドロパーフルオロデシルエステル、（メタ）アクリル酸-1，1-ジヒドロパーフルオロドデシルエステルのような（メタ）アクリル酸フルオロアルキルエステル類、（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、（メタ）アクリル酸スルホプロピルエステルのような無機酸のエステル部分を含む（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸トリメトキシ（またはエトキシ）シリルプロピルエステル、（メタ）アクリル酸ポリジメチルシロキサンプロピルエステルのような（メタ）アクリル酸の含珪素エステル類、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドのような（メタ）

アクリル酸エステル以外の(メタ)アクリル化合物、スチレン、(o-, m-, またはp-)ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のビニル化合物等が挙げられる。またこのようなC=C二重結合を一つだけ含むモノマーのほかに、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等のようにC=C二重結合を複数個もつモノマーも用いられる。また、共重合に際しては上記モノマーのみならず、メタクリル樹脂シロップのように予め部分的に重合させたものを用いることもできる。一般式(1)の化合物の使用量は用途により異なるが重合体(組成物)全体の0.5~100重量%の範囲で用いられる。

【0016】重合法

塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のような各種の形態の重合法が可能である。ラジカル発生方法からみると、過酸化ベンゾイルのような過酸化物、クミルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、過硫酸塩、過酸化水素のような無機系、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなアゾ系等の重合開始剤を用いる重合法、光重合法、電子線重合法等の放射線重合法等が採用される。重合開始剤を用いる場合その添加量は、重合成分全体の0.01~10重量%程度、好ましくは0.05~5重量%である。0.01重量%より少ないと十分硬化させることはむずかしく、また10重量%より多すぎてもポリマーの分子量が低くなり効果は期待できない。

【0017】開始剤は単独で用いてもよいが、場合によっては複数のものを組み合わせて(例えばアゾビス系とペルオキシド系等)用いることもできる。開始剤は溶媒またはモノマーに溶かして原料仕込み前に反応器に仕込んでおくのが普通であるが、重合を完結させるために途中で最初の仕込み量の5~10%を数次にわたって加えることもある。光重合の場合も開始剤(光増感剤)を加えて行なうのが普通で、光開始剤としては各種市販されているものが使用できるが、 α 、 β -ジケトン類、ベン

メチルメタアクリレート
スチレン
エチルメタクリレート
化合物 No.1 (表1参照)

*ゾイン類(ベンゾイン、2-メチルベンゾインなど)及びそのアルキルエーテル類(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなど)、フェニルイソプロピルケトンやそれに各種の置換基がついたもの、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンのような特殊なケトン類等が代表的なものとして挙げられる。また、これらと少量のアミンなどの増感助剤を併用してもよい。

【0018】重合温度、及び時間については用いる開始剤の種類、希望するポリマーの性質などによって適宜選ばれるが、一般的に低温でゆっくり重合させるほど高分子量のポリマーが得られる傾向にある。

【0019】以下、一般式(1)の化合物の用途について詳述する。一般式(1)の化合物を、例えば架橋剤として用いて各種用途に有用な重合体組成物を調製することができる。

【0020】特に架橋剤としての一般式(1)の化合物の特徴を挙げれば以下のとおりである。

①架橋剤として用いた場合、架橋密度を上げて硬度を増しても伸び特性が落ちない。通常用いられている架橋剤、例えば、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート等を用いた場合には架橋剤の量を増して硬度を上げようとする伸び特性が悪くなり、脆くなるという問題点を有しているが、一般式(1)の化合物をこれらの代わりに架橋剤として用いると、伸び特性を犠牲にせずに硬度を上げることができる。

【0021】②酸素による重合阻害効果を受けにくい。従来よく使われるメタクリル酸系架橋剤の場合、空気と接触している部分が硬化しにくく、例えば表面が硬化するのに長時間を要するとか、型にに入れて硬化して成形物を得ようとする場合に、空気に接触している縁の部分が硬化しないなどの問題点があるが、一般式(1)の化合物を架橋剤として用いると、空気と接触している部分でも阻害作用を受けにくく、比較的短時間で硬化させることができる。

【0022】具体的適用例

以下、一般式(1)の化合物の適用例について個別に具体的に説明する。

(1) 塗料

一般式(1)の化合物は溶剤型塗料、海洋構造物用塗料、UV硬化型塗料等各種の塗料用として用いることができる。

(イ) 溶剤型塗料としては次のような処方がある(なお、以下に示す処方において部は重量部を表わす。)

37部
37部
15部
4部

11
ヒドロキシエチルアクリレート
過酸化ベンゾイル
上記の混合物を 105～110℃に保ったキシレン 80
部中に攪拌しながら 2 時間かけて滴下する。更に 1 時間
後、過酸化ベンゾイルを 0.1 部追加し 2 時間後に再び
過酸化ベンゾイルを 0.1 部追加して反応させると、光*

上記の混合物に

ヒドロキシエチルメタクリレート
化合物 No.1
コバルトナフテネート
tert-ブチルパーオクタネート

の混合物を添加し、よく混合すると粘着性のシロップが
得られる。これを例えば船体に塗布し、20～30℃で
硬化させると長時間水中にあっても生体が付着せず、更
に水の抵抗が少なくなる。以上のように一般式 (I) の
化合物は過酸化物で硬化させる塗料に使用できるが、特
徴がより発揮できるのは光硬化性塗料の分野である。

【0024】(ハ) 光硬化性塗料としては、例えば真空
蒸着加工用下地及びトップコート、オーバープリントワ
ニス、木工用塗料、塩ビタイル用クリヤーコート、ブラ
スチック用ハードコート、缶詰缶用エナメル等の諸用途
に用いられる。油性インキのオーバープリントワニスは
互着を防いでスプレーパウダーなしでも積重ねることが
できるようにし、さらに耐摩擦性を向上させるために用
いられるもので、例えばアルキッド樹脂をベンゼン存在
下、トルエンスルホン酸を触媒としてアクリル酸を作用
させて得られるアクリル変性アルキッド樹脂に一般式
(I) の化合物を少量混合した紫外線硬化ワニスがロー
ル・コーターなどで塗布される。

【0025】木工用としては、目止め剤、ハードコート
剤として利用されている。ポリエチレングリコールある
いはポリプロピレングリコールのようなポリエーテルポ
リオールまたはポリヒドロキシエチルメタクリレート
のようなアクリルポリオールとジイソシアナート (トルイ
レンジイソシアナート、メチレンジフェニルジイソシア
ナート、キシレンジイソシアナート、イソホロンジイ
ソシアナート、水素化メチレンジフェニルジイソシア
ナート、1, 3-または 1, 4-ビスイソシアナートメチ
ルシクロヘキサンなど) とから得られるウレタンプレポ
リマーに 2-ヒドロキシエチルアクリレートと反応させ
てウレタンアクリレートとし、これに 1, 6-ヘキサン
ジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジア
クリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート※

[食缶用ホワイトエナメル]

ジベンタエルスリトールヘキサアクリレート

化合物 No. 1

メタクリロイルオキシエチルイソシアナートとメチルエチルケトキシムの付加物

12

7 部

1.5 部

* 沢、耐摩耗性、耐衝撃性に優れた塗膜を形成するアクリ
ル樹脂が得られる。

【0023】(ロ) 海洋構造物用塗料に使用される例と
しては次のような処方がある。

38.5 部

27 部

38.5 部

0.2 部

0.1 部

0.3 部

※ などのジアクリレート類と一般式 (I) の化合物を混合
したものを塗布し、紫外線で硬化させる。一般式 (I)
の化合物を用いると表面硬度が上がると共に耐衝撃性も
向上する。

【0026】塩ビタイル用クリヤーコートは耐汚染性、
耐擦過傷性、耐火傷性、耐溶剤性を付与し、またワッ
クスがけ不要のメンテナンスフリータイプとするために利
用されるもので、上記のウレタンアクリレートとテトラ
ヒドロフルフリルアクリレート及び一般式 (I) の化合
物を混合したクリヤーコーティング剤が用いられる。

【0027】ブラスチック用ハードコートはブラスチ
ック、特にメタクリル樹脂やポリカーボネート樹脂の表面
硬度を高め、耐擦過傷性を向上するために使用されるも
ので、例えばベンタエリスリトールテトラアクリレート
60 部、化合物 No. 1 20 部、N-ビニルピロリドン
20 部を混合したものは耐摩耗性、耐衝撃性、透明性に
すぐれている。

【0028】食缶用としては、缶の外側の下塗用ホウ
トエナメル、及びオフセット印刷後のオーバーコートに
利用することができる。

【0029】化粧品容器のキャップ、家電用部品、自動
車ヘッドライト、装飾ガラス等、ブラスチック形成品を
真空蒸着加工したものが最近広く用いられるようになって
きたが、この場合の下地用及びオーバーコートとして
用いられる紫外線硬化性塗料に一般式 (I) の化合物を
利用すると、蒸着面の鏡面性、表面硬度、密着性に優れ
たものが得られる。

【0030】紫外線硬化性塗料の代表例として、以下に
食缶用ホワイトエナメル用及び真空蒸着加工用の処方例
を示す。

【0031】

8.5 部

16.9 部

21.7 部

13
チタンホワイト
ジメチルアミノ安息香酸イソアミル
ベンゾフェノン

【0032】上記組成物を鋼板上に20～30μの膜厚に塗布し、室温で2時間放置して溶媒を蒸発させた後、紫外線で硬化させると地下層が形成される。この上にオフセット印刷により紫外線硬化性インキを印刷し、最終*

[プラスチック真空蒸着加工用塗料]
ウレタンアクリレート*
ペンタエリスリトールテトラアクリレート
化合物 No.1
ジメトキシフェニルアセトン
混合アルコール溶剤**

*) 分子量=1000、OH価=500のポリエステルポリオールと2-メタクリロイロキシエチルメタクリレートとの付加物。

**) メチルアルコール50%、イソプロピルアルコール25%、n-ブチルアルコール25%からなる混合アルコール。

【0034】上記混合物からなる紫外線硬化性塗料をプラスチック成形品表面に塗布して硬化させ、その上に金属を蒸着し、さらにその上にまた紫外線硬化性塗料を塗布して硬化させると表面が堅くなると共に蒸着面の剥離が防止されるようになる。

【0035】(2) インキ

インキ分野においてはオフセット印刷用インキ、フォーム印刷用インキ、グラビア印刷用インキなどのほか、ソルダーレジストインキ、陶磁器用絵付けインキ、ノンカーボン紙用減感インキ等の特殊なインキ用に用いられる。

【0036】(イ) オフセット印刷用インキ

アルキッド樹脂をアクリル酸で処理してアクリル変性アルキッド樹脂とし、これにジベンタエリスリトールヘキサアクリレート及び一般式(I)の化合物を架橋剤として加え、光硬化速度の速いインキを作ることができる。

【0037】(ロ) ソルダーレジストインキ

ソルダーレジストインキとしては、ビスフェノール型エポキシアクリレート、ノボラック型エポキシアクリレー*

[オフセット印刷用インキ]

脂肪酸変性アルキッド樹脂*
アクリル酸
ベンゼン
p-トルエンスルホン酸
ハイドロキノン

*) アマニ油脂肪酸、トリメチロールプロパン、無水フタル酸より合成。

よりなる組成の混合物を水分を除きながら加熱還流してアクリル変性アルキッド樹脂を得る。得られた組成物1★

[絵付け用カバーコートインキ]

メタクリル酸メチル・アクリル酸メチル・アクリル酸ブチル共重合体(MW=70

14
52.2部
1.3部
1.3部

* 仕上げ工程で熱硬化型アクリル系ワニスをオーバーコートし、190℃で2分間キュアリングする。

【0033】

16部
30部
19部
5部
30部

※トなどに一般式(I)の化合物を少量混合したものが用いられる。

【0038】(ハ) 陶磁器用絵付けインキ

陶磁器の絵付け用転写紙は台紙のうえに、絵柄インキ層とカバーコート層をスクリーン印刷したものであるが、この絵柄インキ及びカバーコート用インキに一般式

(I)の化合物が利用される。絵柄インキには低分子量ポリエステルを中心に、一般式(I)の化合物及び他の(メタ)アクリル酸エステル類を組み合わせ用いる。カバーコート用インキには(メタ)アクリル酸エステル共重合体及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート、一般式(I)の化合物の組合せが用いられる。特に一般式(I)の化合物を用いたカバーコート用インキは焼成時の分解性がよく、クラックや絵柄の飛びの無い美しい仕上がりとなる。

【0039】(ニ) 減感インキ

30 ノーカーボン感圧複写紙の発色を防止する目的で使われる減感インキとして、第4級アンモニウム塩、ウレタンアクリル、一般式(I)の化合物、チタンホワイトなどからなる組成物が利用できる。

【0040】インキ分野での応用の具体例として、オフセット印刷用インキ、絵付け用カバーコートインキ、減感インキの処方例を以下に示す。

【0041】

78.0部
12.3部
9.0部
0.6部
0.1部

★00部に対し化合物 No.1 6部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート4部を加えてインキ用バインダーが得られる。

【0042】

15	16
000)	35部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50部
化合物 No. 1	5部
ベンゾインブチルエーテル	10部

なる組成物は分解性のよい紫外線硬化インキとなる。デキストリン液を塗布した紙に、紫外線硬化インキを用いて絵柄を印刷し、硬化させた後、この上にカバーコートとして上記組成物を印刷して紫外線硬化させると転写紙*

ができる。この転写紙の絵柄を陶器に転写し、850℃で焼成するとカバーコート層は消失し、クラックや絵柄の飛びのない美しい絵付けができる。

【0043】

〔減感インキ〕

エポキシ化大豆油をアクリル酸で処理したものにメタクリロイロキシエチルイソシアナートを反応させた生成物	41部
ポリプロピレングリコールジアクリレート	28部
化合物 No. 1	5部
チタンホワイト	22部
2, 4-ジエチルチオキサントン	2部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル	2部

なる組成物をノーカーボン紙の中葉紙上に塗布し、紫外線硬化させて塗膜を形成させると、その部分は圧力がかかっても発色が防止される。

【0044】(3) 接着剤

近年、第2世代の接着剤といわれるものが注目されるようになってきた。この接着剤はアクリルモノマー、触媒、エラストマーからなり、モノマーが重合する過程でエラストマーとのグラフト重合が起こりアクリルポリマーとエラストマーとが化学的に結合した硬化物になる。一般式(I)の化合物をこの第2世代の接着剤の1成分として利用すると、剥離・衝撃強度の優れた接着層が得られる。例えば、メタクリル酸メチル、一般式(I)の化合物、クロルスルホン化ポリエチレン、反応開始剤の混合物を接着すべき一方の面に塗り、もう一方の面に還元性促進剤を塗って、両面を軽く擦り合わせるようにして密着させると短時間で硬化する。このほか、マイクロカプセル型アクリル系接着剤の主剤の1成分としても利用される。例えば、メタクリル酸メチルのポリマー、トリエチレングリコールジメタクリレート、一般式(I)※

20 ※の化合物、N, N-ジメチル-p-トルイジンの混合物に重合開始剤の溶液を含むマイクロカプセルを配合し、一液型のマイクロカプセル型アクリル系樹脂が得られる。

【0045】また、紫外線硬化接着剤にも用いられる。例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルの共重合体にタッキファイヤーを加えて固形分が46%になるようにトルエンで希釈する。これにOH価=500のアジピン酸-1, 6-ヘキサジオール-ポリエステルのジアクリレートを20%、一般式(I)の化合物を10%、ベンゾフェノンに0.8%添加して紫外線硬化接着剤を得る。これをポリエステルフィルムに塗布して乾燥する。得られた粘着フィルムをガラス面に張り付け、ガラス面の反対側から、またはポリエステルフィルムの裏面から紫外線を照射すると粘着層が硬化しガラス面に固着する。この技術は金属板やアート紙の転写によるコーティングにも応用できる。接着剤関係の具体例として、第2世代接着剤の処方例を以下に示す。

【0046】

(a) メタクリル酸メチル	45部
化合物 No. 1	8部
エチレングリコール1モルとメタクリロイロキシエチルイソシアナート2モルの付加物	5部
クロルスルホン化ポリエチレン	40部
キュメンハイドロパーオキサイド	2部
(b) N, N-ジメチルアニリン	2部
ナフテン酸コバルト	1部
トルエン	97部

組成(a)の主剤を接着面の一方に塗り、もう一方の面に組成(b)のプライマーを塗って両者を軽く擦り合わせるようにして密着させると5~6分間で硬化する。但★

★し完全に硬化して本来の強度を示すようになるには1時間を要する。

【0047】(4) ホトレジスト

〔ソルダーレジスト〕

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量=230)	58部
----------------------------------	-----

17	18
メチルエチルケトン	42部
なる組成の溶液100部中に	
アクリル酸	38.5部
塩化ベンジルトリメチルアンモニウム	4部
p-メトキシフェノール	1.5部
メチルエチルケトン	56部
なる組成の溶液10部を60℃で加え、80℃に昇温し* *て15時間反応させ、更に	
2-メタクリロイロキシエチルイソシアナート	41部
ジブチル錫ジラウレート	0.15部
メチルエチルケトン	26部
化合物 No. 1	33部
なる組成の溶液21部を3時間かけて滴下する。続けて5時間攪拌したのちこれにメチルアルコール0.5部を加えて更に1時間反応させる。	※く混合分散させると感光性樹脂組成物が得られる。この感光性樹脂組成物を銅張り積層板に塗布し、乾燥して感光層を形成し、ネガマスクを通して、露光、現像すると、寸法精度、耐熱衝撃性のよいソルダーマスクが得られる。
【0048】得られた組成物73部、2,4-ジエチルチオキサントン 1.3部、安息香酸イソブチルエステル 1.7部、直径 1.5 μのタルク粉24部を配合し、よ※	【0049】
[プリント配線用ドライフィルム]	
メタクリル酸メチル・アクリロニトリル・グリシジルメタクリレート共重合体	11部
メタクリル酸メチル・2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体	5部
化合物 No. 1	3部
tert-ブチルアントラキノン	1.2部
2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)	0.3部
エチルバイオレット染料	0.025部
メチルエチルケトン	79.5部
なる組成物をポリエチレンテレフタレート透明フィルム上に塗布し乾燥させたものを、表面を清浄にした銅被覆エポキシ・ガラス繊維板に張り付ける。導電部のパターンが透明でバックグラウンドが不透明な画像フィルムを通して光を照射し、導電部を硬化させる。ポリエチレンテレフタレート透明フィルムを剥し、未硬化の部分洗い流し、塩化第二鉄溶液でエッチングする。最後にレジストを取り除くとプリント配線板が得られる。	★μの厚さに塗布した透明ポリプロピレンフィルムを張り付ける。ポリプロピレンフィルムの上にポジフィルムを置いて露光すると接着剤が硬化し、シリコーンゴム層が固着する。現像液でシリコーンゴムを膨潤させてこすりとり、光の当たった部分のみが残って、インキ反発層を形成する。
【0050】(5)刷版材	【0051】スクリーン印刷版も同様に、ボパール、一般式(I)の化合物、光開始剤、メタノール、水からなる溶液をスクリーンに塗布して乾燥させたものにポジフィルムを通して露光したのち未硬化部分を洗い流すものである。凸判に利用する場合は、ボパールのような可溶性のポリマー、一般式(I)の化合物、光開始剤、熱重合禁止剤(p-メトキシフェノールなど)等の混合物をベースフィルム上に一定の厚さに圧延し、ネガフィルムを通して露光した後未硬化部分を洗い流して印刷版を作成する。
紫外線硬化樹脂を用いた刷版材を使う場合は鉛板、ゴム版を使った場合と比べ製版工程のシステム化が容易なことから、広く用いられるようになっている。これらの印刷版としては平板、凸版、スクリーン印刷版、フレキシ印刷版などがある。一般式(I)の化合物を水なし平板に利用した例としては、不飽和ポリエステル、一般式(I)の化合物、エチレングリコールジメタクリレート、光開始剤(ベンゾフェノンなど)からなる接着剤をアルミニウム板に塗布し、これにシリコーンゴム層を5★	【0052】印刷版への応用の具体例として、以下に凸判に利用する処方例を示す。
ボパール(鹸化度85、平均重合度500)	34.6部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	34.6部
化合物 No. 1	2.1部
ベンゾインブチルエーテル	0.9部

19
p-メトキシフェノール
ローズベンガル5%水溶液
水

なる組成の感光性混合液をポリエステルフィルム上で一定の厚さの感光層に圧延し、金属版にラミネートしたのち加熱、乾燥して板状にする。露光後、水で洗いだし現像し、加熱して画像を硬化させると凸版が得られる。

【0053】(6) 光学材料

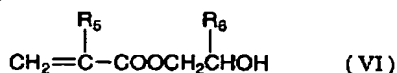
光学材料分野としてはレンズ用素材、光学繊維用芯材及び鞘材(コーティング剤)、鏡材等に用いられる。

【0054】(イ) レンズ用の材料のプラスチックに一般式(Ⅰ)の化合物を用いると、①硬度が高く、②かつ脱型時の脆さが無い、③ガラスモールドとの密着性がよい、④耐衝撃性がよいなどの特徴をもった材料が得られ、薄くて軽量のレンズを作ることができる。レンズ用材料の具体例を挙げると、例えば一般式(Ⅰ)の化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルフィドに2-メタクリロイロキシエチルイソシアナート2モルを付加した化合物、光開始剤からなる組成物をガラスモールドに注入し、光硬化させると上記のような特徴をもつレンズが得られる。

【0055】コンタクトレンズ用材料としては、一般にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの共重合物が用いられているが、通常これのみでは強度が不足するため架橋剤として多官能性モノマーを用いるのが普通である。架橋剤用多官能性モノマーとしては、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が一般に用いられている。しかし、これら従来の架橋剤では強度を上げようとしてその使用量を増すと伸びが悪くなるのが普通であった。

【0056】これに代わる架橋剤として一般式(Ⅰ)の化合物と、次式(VI)

【化6】



(式中、R₅、及びR₆は各々独立して水素原子またはメチル基を表す。)で表わされるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを含む硬化性組成物を用いると伸び特性を悪くせずに強度を上げることができる。

【0057】この硬化性組成物は式(Ⅰ)の化合物と式(VI)で表わされるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのほかに炭素-炭素二重結合をもつ他のモノマーを含んでいてもよい。この二重結合をもつモノマーとしては、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、アクリロニトリル、パーフ

20
0.1部
0.2部
27.5部

ルオロアルキル(メタ)アクリレート、スチレン等、各種の物が使用でき、用途によって適当なものを選ぶことができる。式(VI)で表わされるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと式(Ⅰ)の化合物の使用割合は重量比で、300:1~4:1、特に好ましくは100:1~10:1がよい。この範囲外でも効果が全くないというわけではないが、式(Ⅰ)の化合物が少なすぎると十分な強度が得られず、一方、多すぎる場合は得られる樹脂が硬くなり過ぎるうえ、式(Ⅰ)の化合物は比較的高価であるから、経済的にみても適当ではない。

【0058】(ロ) 光学繊維の芯材としては、メタクリル酸メチル(またはこれと他のアクリルモノマー、例えばアクリル酸エチルとの混合物)に一般式(Ⅰ)の化合物を架橋剤として加えて繊維を作ると機械的性質に優れた繊維が得られる。

【0059】(ハ) 光学繊維用コーティング剤

一般式(Ⅰ)の化合物をモノマーとして含む光学繊維用コーティング剤は優れた耐久性と耐磨耗性を示す。光伝送用媒体として使用される光学繊維は、一般的に脆く、傷つきやすいため従来被覆用樹脂、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂などの熱硬化性樹脂で表面を被覆しているが、硬化に長時間を要するため、(a)生産性が低い、(b)硬化不良を起しやすいなどの問題点を有している。

【0060】近年、これらに代えて、エポキシアクリレートやウレタンアクリレート等の紫外線硬化型樹脂を用いることが考えられているが、強度を上げるために架橋点を増すと伸びが不足するという一般的な傾向がある。これに対して、化合物(Ⅰ)と、他のビニル重合性モノマー及び重合開始剤からなる混合物を光学繊維表面に塗布した後、加熱あるいは紫外線や電子線の照射処理を施すと、速やかに硬化させることができるうえ、得られた硬化物は光学繊維との密着性がよく、かつ伸びと引張強さや、引張弾性率の如き機械的強度とを共に満足して強靱性に優れたものになる。

【0061】ここで式(Ⅰ)で表わされる化合物と共重合させられる他のビニル重合物モノマーとしては、例えばメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートの如き(メタ)アクリレート類、スチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム等を挙げることができる。式(Ⅰ)の化合物と他のビニル重合物モノマー使用割合は、前者2~40モル%、好ましくは5~25%、後者が98~60%、好ましくは95~75%である。

【0062】また、式(Ⅰ)で表わされる化合物はフッ素を含むため光の屈折率が低く、この点でも光学繊維用被覆材料として好ましいが、更に屈折率を下げるため、

下記式(V)



(式中、R₇ は水素原子またはメチル基を表わし、r は0または1を表わし、pは6～10の偶数を表わす。)で示される2-パーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレートや、2-パーフルオロアルキルエタノールと2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートとの付加反応生成物のようなフッ素含有モノマーを全体の10

～60重量%用いることができる。
【0063】光学繊維被覆材料では、これらの成分の他に必要に応じ、各種変性用樹脂(例えば、ポリエステル※

両末端にOHをもつポリブタジエンと2-メタクリロイロキシエチルイソシアナート2モルとの付加物
化合物 No. 1
ウレタンアクリレート*
ポリエステルジアクリレート**
チタンホワイト

21部
11部
11部
30部
27部

*) PEG-400と過剰の1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンを反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレートでアクリル変性したもの。

**) 分子量1000、OH価500のアジピン酸とプロピレングリコールのポリエステルの両末端をアクリル酸エステルとしたもの。

なる組成物を写真用原紙の片面に30g/m²の厚さで塗布し、0.5Mradの電子線を照射して硬化させ印画紙用原紙を得る。

【0065】(8) 繊維処理剤

従来よりアクリル酸エステルを主成分とする共重合体が 30 繊維コーティング剤分野に広く使用されている。この場合★

エチルアクリレート
2-ヒドロキシエチルアクリレート
トルエン

39部
1部
60部

なる混合物に重合度調節剤としてn-ドデシルメルカプタン 0.004 部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.04 部を加え、系内を窒素置換した後、80～90℃で6時間重合させた。得られた共重合体溶液に2-メタクリロイロキシエチルイソシアナート1.2 部、ジブチル錫ジラウレート0.01部を加えて70℃で3時間 40 反応させた。この反応生成物溶液88部に化合物 No. 1

10部、ベンゾインエチルエーテル2部、及びp-メトキシフェノール0.02部を加えて光架橋性コーティング☆

(a) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
化合物 No. 1
アゾビスイソブチロニトリル
酢酸エチル

130部
0.65部
0.05部
40部

なる組成物を50℃で攪拌しながら60時間重合させる。粘度が上昇するので酢酸エチルを随時加え、またアゾビスイソブチロニトリルを 0.1 部ずつ2回追加す 50

* * 【化7】

※樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂など)や界面活性剤の如き添加剤を配合してもよく、全体の粘度として、1,000～10,000mPa・sの範囲に調整することが望ましい。

【0064】(7) 写真材料

写真材料分野において、式(1)の化合物を被覆材料の成分として用いると、通常両立し難い「耐折強度」に優れ、かつ「かぶり発生」の少ない印画紙用原紙が得られる。以下にその処方例を示す。

20★合、共重合体中にカルボキシル基、OH基、エポキシ基、メチロール基等の官能性基を有する共重合体成分を少量含有するものが用いられており、これらの官能基をエポキシ樹脂、イソシアナート化合物等と反応させることによって架橋させている。しかし、これらの各成分を含有する架橋性組成物はポットライフが極めて短いため、使用直前に調製しなければならない(2液性)という不便さがあった。これを解消するために各種の1液性の架橋性組成物が考案されているが、一般式(1)の化合物はこの1液性の架橋性組成物の成分として用いられる。以下その処方例を示す。

【0066】

☆剤を得る。このコーティング剤は光を当てない限り安定で、硬化させたものは耐洗濯性に優れている。

【0067】(9) 医療材料

治療用薬剤を含む粘着テープを皮膚に張り付けて、皮膚から徐々に薬剤を吸収させる治療用感圧接着テープに一般式(1)の化合物が利用できる。以下にその処方例を示す。

【0068】

る。その後温度をあげ、8時間還流下で反応させて重合を完結させる。最終的なポリマー濃度は18%である。

【0069】

23
(b) 2-エチルヘキシルアクリレート
アクリル酸ブチル
アゾビスイソブチロニトリル
酢酸エチル

24
40部
100部
0.08部
30部

なる組成物を(a)と同様にして重合させる(但し、最終的なポリマー濃度は30%になるように酢酸エチル量を加減する。)(a)と(b)のポリマー溶液を3:2の割合で混合し、これに皮膚浸透性の薬剤を添加してポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、その上にシリコーン離型紙を張り付けて治療用感圧接着テープ

10
*テルからなる混合物、及び該混合物100重量部当り0.001~40重量部の光重合開始剤を配合した硬化性組成物は歯科用表面被覆に好適であり、密着性、強度に優れた義歯用コーティング剤が得られる。すなわち、式(I)で示される二官能性モノマーは光により架橋硬化して、硬度、伸び率共に優れた重合物を与え、さらに通常、重合阻害効果をもつ酸素の存在下でも良好な光硬化性を示す。ここでメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチルが代表的なものであり、その他メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル等が用いられる。またこれらメタクリル酸エステルを予め30~40%重合させたメタクリル樹脂シロップの状態でも用いることもできる。光重合開始剤としては通常の光重合開始剤が用いられるが、可視光で反応するものが特に好ましく、例えば、アセチルベンゾイル等の α -ジケトン類、ケトクマリン類、ベンゾインエーテル類、またはそれらとp-メルカプト安息香酸、メルカプトジフェニルカルボン酸等の芳香族メルカプトカルボン酸との組合せが用いられる。硬化性組成物を硬化させるために照射する光としては、ハロゲン灯、キセノン灯、水銀灯、蛍光灯等から発せられる波長330~800nmの光線を利用することができる。

【0070】(10) 歯科材料

歯科材料としては、修復材、充填材、コーティング剤、接着剤等に用いられる。

(イ) 修復材用には、例えば、一般式(1)の化合物、エチレングリコールジメタクリレートの3:1~1:3の混合物3部に対し、珪酸ガラスの微粉末7部を調合する。これに重合触媒としてベンゾイルペルオキシド-三級アミン(N,N-ジメチル-p-トルイジンなど)の組合せを添加すると数分以内に重合する。

20
【0071】(ロ) 充填材に利用する例としては、一般式(1)の化合物とトリエチレングリコールジメタクリレートの混合物に光開始剤、熱重合禁止剤を加え、シランカップリング剤(3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランのような)で表面処理されたシリカ粉またはガラス粉と混合してペースト状にする。これを孔に詰め、歯科用ランプで照射することにより硬化させることができる。

【0072】(ハ) コーティング剤

30
プラスチック製義歯は陶製のものに比べて製作が容易であり、また価格も安いということもあって、広く採用されるようになってきているが、ポリメタクリル酸メチルやポリカーボネート樹脂等で作られた義歯は陶製のものに比べて表面光沢、硬度が劣るため、美観上及び使用感上問題がある。これを補うため多官能(メタ)アクリレートを主成分とするコーティング組成物を義歯上に塗布し硬化させて、表面に光沢、硬度に優れた塗膜を形成させることが行われている。しかしながら、表面硬度、基材との接着性、耐摩耗性等の面で従来のものは必ずしも十分満足できるものとは言い難かった。

【0073】一般式(1)の化合物とメタクリル酸エス*

。化合物 No.1
重合度35%のメタクリル酸メチル樹脂シロップ
アセチルベンゾイル
メルカプトジフェニルカルボン酸

30部
70部
5部
5部

なるコーティング組成物をプラスチック義歯に塗り、歯科用ランプを用いて光を照射して硬化させると、表面硬度、基材との接着性、耐摩耗性、光沢に優れた塗膜を形成する。

【0076】(11) 成形材料

40
【0074】(ニ) 歯科用接着剤には、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、一般式(1)の化合物、2-メタクリロイロキシエチルフェニルアジドフوسفフェート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、重合禁止剤、レドックス重合開始剤(例えば、ベンゾイルペルオキシド)の混合溶液と、シランカップリング剤(3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランのような)で表面処理されたシリカ粉またはガラス粉、レドックス重合促進剤(N,N-ジエタノール-p-トルイジンのような3級アミン)、ベンゼンスルフィン酸ナトリウムの混合物を使用直前に混ぜ合わせて用いる。

【0075】次に、歯科材料への応用の具体例として歯科用コーティング剤の処方例を示す

一般式(1)の化合物は各種成形用樹脂のコモノマーとして用いたり、成形用樹脂の改質にもちいることもできる。

50
【0077】(イ) 塩化ビニル樹脂の改質
塩化ビニル樹脂は機械的性質や耐薬品性に優れているた

め、最も広く用いられている樹脂の一つであるが、耐衝撃性、加工性に問題があるため種々の改質剤が用いられる。その一つとしてSBRにメタクリル酸メチルとスチレンをグラフト重合させたものが用いられるが、一般式(1)の化合物を架橋剤として少量添加することにより透明性、耐衝撃性、耐候性、加工性を付与することができる。すなわち、まずブタジエン、スチレン、一般式(1)の化合物を共重合させ(重量比で8:2:0.05程度)、これにスチレン、メタクリル酸メチル、一般式(1)の化合物(1:1:0.01程度)、重合開始剤の混合物を加えて激しく攪拌しながら更に重合させる。得られた樹脂と塩化ビニル樹脂を混合、ロール練り、プレスして改質塩化ビニル樹脂を得る。

【0078】(ロ)合成ゴムの加硫

アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンターポリマーゴム、アクリルゴム、クロロブレンゴムなどの架橋に一般式(1)の化合物を用いると腐食*

石油樹脂(日本石油化学(株)製、OH価=81)	30.1部
2-メタクリロイロキシエチルイソシアナート	6.9部
BHT	0.015部
ジブチル錫ジラウレート	0.01部

を反応させたものに、

一般式(1)の化合物	6部
スチレンモノマー	55部
トリメチロールプロパントリメタクリレート	2部
tert-ブチルパーベンゾエート	2部
6%ナフテン酸コバルト溶液	0.5部
BHT	0.05部

を加えてワニスとする。

【0082】

【実施例】以下、本発明を実施例、参考例及び比較例を以って説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、以下に示す各例において部は重量を基準としている。

【0083】参考例1

2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン168部、2-イソシアナートエチルメタクリレート(BHT200ppmを含む。)162.6部、DABCO 0.17部を攪拌装置付のガラス製反応器に仕込み、80℃に昇温し80~90℃に保ちながら25分攪拌したところ、黄褐色のオイル状の生成物が得られた。これをジクロルメタン300mlに溶かし1Nの水酸化ナトリウム水溶液300mlで1回、水300mlで2回洗浄を行なった後、ジクロルメタンを蒸発除去したところ、化合物No.1に相当する生成物(式(1): $R_1 = R_2 = CH_3$, $m = n = 2$, $k = 1 = 0$)の白色※

*性、老化性の改良、硬度、耐薬品性の向上が見られる。

【0079】(ハ)その他

一般にビニルポリマーの架橋剤として用いると優れた機械的性質を示す。

【0080】(12)電気絶縁材料

従来、コイル部品の含浸絶縁処理等には、ラジカル重合性を有する熱硬化性樹脂、例えば不飽和ポリエステル樹脂や1, 2-ポリブタジエン樹脂をスチレン等のビニルモノマーで希釈し、レドックス触媒を加えた電気絶縁ワニスに一般に用いられているが、空気存在下では硬化が阻害されやすく、また低温では表面の粘着性がなくなることが遅いため、高温で長時間硬化させる必要があった。一般式(1)の化合物を利用すると空気中での硬化性がよく、また絶縁特性、機械的特性も優れた絶縁材料を得ることが出来る。

【0081】以下に電気絶縁ワニスの処方例を示す。

※半透明結晶(298部)が得られた。このものの赤外吸

収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルをそれぞれ図1及び図2に示す。

【0084】参考例2

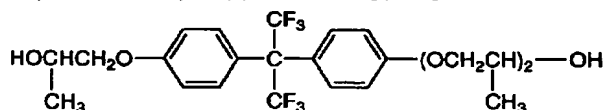
2-イソシアナートエチルメタクリレートの代りに2-イソシアナートエチルアクリレート148部、BHT 0.15部を用いた以外は参考例1と同様の実験を行ない、化合物No.2に相当する生成物(式(1): $R_1 = R_2 = H$, $m = n = 2$, $k = 1 = 0$)288部を得た。

【0085】参考例3

2-イソシアナートエチルメタクリレートの代りに2-イソシアナートプロピルメタクリレート177部とフェノチアジン 0.2部を用いた以外は参考例1と同様の実験を行ない、化合物No.3に相当する生成物(式(1): $R_1 = R_2 = CH_3$, $m = n = 3$, $k = 1 = 0$)299部を得た。

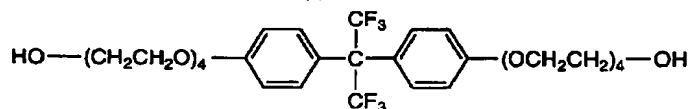
【0086】参考例4

【化8】



27

【0087】で表わされる2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのプロピレングリコールエーテル 168.7 部、トルエン300ml、ジブチルスズジラウレート 0.22 部、及びBHT 0.11 部を攪拌器及び滴下ロート付のガラス製反応器に仕込み、80℃に加温しておき、2-イソシアナートエチルメタクリレート 110.3 部を30分かけて滴下した。滴下終了後更に80℃でIRスペクトルにイソシアナートの吸*



【0089】で表わされる2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのテトラエチレングリコールエーテル 82.6 部、2-イソシアナートエチルメタクリレート 37.8 部、ジブチルスズジラウレート 0.08 部、及びBHT 0.04 部を攪拌装置付ガラス製反応器に仕込み、60℃に加温した油浴中でよく攪拌すると、10分程度で温度が83℃まで上昇した。この温度が下り始めたので油浴の温度を80℃にセットし、IRスペクトルにイソシアナートの吸収がなくなるまで、約1.5時間攪拌を続けた。その結果化合物No.5に相当する生成物(式(1): $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$, $m = n = 2$, $k = l = 4$)と思われる油状物を120.5部を得た。

【0090】実施例1

メチルメタクリレート(MMA)9.9部、参考例1で得られた化合物(化合物No.1)0.1部及び α 、 α -ジエトキシアセトフェノン 0.05 部を25ml丸底フラスコに仕込み、液体窒素浴につけて真空ポンプで5分間引いた。次に常温にもどして窒素で常圧にもどした。この操作を5回繰返した後、窒素置換したドライボックス中で内容物を石英ガラス製の型に入れて蓋をし、紫外線ランプで照射して硬化させた。同様にMMAを9.8部及び9.7部、参考例1の生成物をそれぞれ0.2部及び0.3部にした実験を行ない硬化物を得た。得られた硬化物の強度と脆さを見るため、間接引張試験を行なった(装置:島津製作所製オートグラフIS-500)。その結果は図3(図中、白三角は引張強さ、白丸は比例限度を表わす。)に示すとおりであり、比例限度は添加量によってあまり変化していない。

【0091】比較例1

参考例1で得られた生成物(化合物No.1)の代りに、2, 2-ビス(4'-メタクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを用いた他は、実施例1と同様の実験を行なった。結果を図3(図中、黒三角は引張強さ、黒丸は比例限度を表わす。)に示す。

【0092】実施例2

参考例5で得られた生成物(化合物No.5)をトルエンに溶かして50%溶液とし、これに α 、 α -ジエトキシ

28

*収が見られなくなるまで(約2時間)攪拌を続けた。反応終了後、減圧下でトルエンを蒸発させて除き化合物No.4に相当する生成物(式(1): $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$, $m = n = 2$, $k = l = 1$)279部を得た。

【0088】参考例5

【化9】

アセトフェノンを溶液の2.5重量%加えガラス板上に塗布し2KW紫外線照射ランプで照射したところ、照射線量600mJ/cm²で硬化した。

【0093】比較例2

参考例5で得られた生成物(化合物No.5)の代りに、ネオペンチルグリコールジアクリレートを用いた以外は、実施例2と同様の実験を行なった。紫外線を3,000mJ/cm²照射したが、硬化しなかった。

【0094】実施例3

参考例1で得られた生成物(化合物No.1)15部、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシルアクリレート55部、n-ブチルアクリレート30部、ベンゾフェノン3部、ジエチルアミノエタノール1部の混合物をガラス板上にスピンコートし、高圧水銀ランプ(80w/cm)を用いて硬化させたところ約300mJ/cm²の照射量で硬化した。硬化被膜の引張強さは450kgf/cm²、伸び(比例限)は10%であった。

【0095】比較例3

参考例1で得られた生成物(化合物No.1)の代りに、ヘキサフルオロビスフェノール-Aジメタクリレートを用いた以外は、実施例3と同様の実験を行なった。その結果、照射量300mJ/cm²で硬化せず、約1,000mJ/cm²の照射でようやく硬化した。

【0096】実施例4

直径0.05mmのメチルメタクリレート・エチルアクリレート(87:13)共重合体のファイバーに実施例3で調製した被覆材を塗布し、高圧水銀ランプを用いて硬化させた。この鞘-芯フィラメントは優れた耐久性と耐磨耗性を示し、光伝送度は50cm当たり70%であった。

【0097】実施例5

参考例2で得られた生成物(化合物No.2)30部、N-ビニルピロリドン10部、PEG-200のアクリル酸エステル60部、ベンゾフェノン3部、エチルアミノエタノール1部からなる被覆材混合物を直径125 μ mの光学繊維(ガラス)の表面に塗布し、高圧水銀ランプを用いて硬化させた。得られた光学繊維被覆体を直径30cmのドラムへボビン巻きした状態と巻く前の状態と

の間の光伝送損失を比較したが、ポビン巻き状態でも伝送損失の増加は認められなかった。また#150のサンドペーパー2枚の間に、光学繊維被覆体を挟み、荷重をかけた状態で伝送損失の増加を調べたが増加は認められなかった。

【0098】比較例4

比較例3で調製した被覆材料を用いて実施例5と同様の実験を行なったが、いずれの測定でも光伝送損失の著しい増加が認められた。

*

表2

例 No.	硬化状態	密着性	鉛筆硬度	耐摩耗性
実施例6	良	良 ¹⁾	5H	良 ²⁾
実施例7	良	良	5H	良
比較例5	不良	×	×	×
比較例6	やや不良	△	×	×

1) セロハンテープを張付けて剥がす操作を5回繰返す。

2) ナイロン性歯ブラシに第2リン酸カルシウムを基材とする歯磨き剤をつけ、5万回磨いたときの傷のつき具合をみる。

【0101】実施例7

参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）30部、重合度35%のメタクリル酸メチル樹脂シロップ70部、アセチルベンゾイル5部、メルカプトジフェニルカルボン酸5部からなる組成物をポリカーボネート製義歯に塗布し、実施例6と同様に光を照射した。得られた硬化塗膜性の性能を表2に示す。

【0102】比較例5

参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）の代わりにメタクリル酸メチルを用いたほかは実施例6と同様の実験を行なった。得られた硬化塗膜性の性能を表2に示す。

【0103】比較例6

参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）の代わりにネオペンチルグリコールジメタクリル酸エステルを用いた以外は実施例6と同様の実験を行なった。得られた硬化塗膜性の性能を表2に示す。

【0104】実施例8

2枚の強化ガラス板（200×200×5mm）を軟質塩化ビニル樹脂チューブでわくどりにして留金で3mm厚となるように固定し、これに2-ヒドロキシエチルメタクリレート95部、参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）5部、アゾビスイソブチロニトリル 0.05部の混合物を静かに気泡が入らないように注意して注入した。次いで注入口を上にして水浴中に懸垂し、40℃から100℃まで1℃/時間の割合で昇温しながら重合させ、

*【0099】実施例6

参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）30部、メタクリル酸メチル70部、アセチルベンゾイル5部、メルカプトジフェニルカルボン酸5部からなる組成物をポリメタクリル酸メチル製義歯に塗布し、水銀灯で3mmの距離から50秒間照射した。得られた硬化塗膜の性能を表2に示す。

【0100】

【表2】

さらに100℃で30時間重合させた。留金をはずし、冷水をガラス板の両面に流してポリマーを離型した。得られたポリマーの引張強度、伸度を測定したところ、引張強度=42.5kgf/cm²、伸度=180.3%であった。

【0105】実施例9

2-ヒドロキシエチルメタクリレート80部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート17部、参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）3部及びアゾビスイソブチロニトリル 0.05部を混合し、実施例8と同様に重合させ、得られたポリマーの引張強度、伸度を測定したところ、引張強度=32.5kgf/cm²、伸度=200.8%であった。

【0106】実施例10

2-ヒドロキシエチルメタクリレート99部、参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）1部、アゾビスイソブチロニトリル 0.05部を混合し、実施例8と同様の実験を行なった。得られたポリマーの引張強度、伸度はそれぞれ21.3kgf/cm²、185.1%であった。

【0107】実施例11

2-ヒドロキシエチルメタクリレート80部、n-ブチルメタクリレート20部、参考例1で得られた生成物（化合物 No.1）3部、アゾビスイソブチロニトリル0.05部を混合し、実施例8と同様の実験を行なった。得られたポリマーの引張強度、伸度はそれぞれ28.3kgf/cm²、209.7%であった。

【0108】比較例7

31

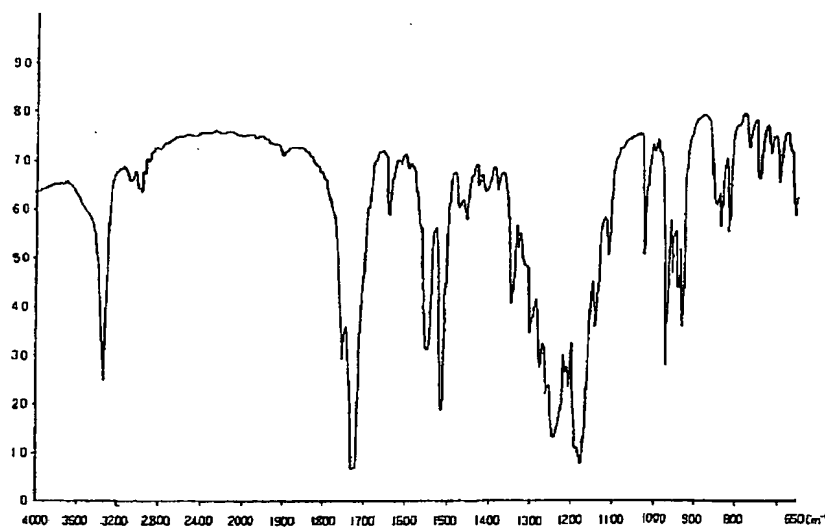
参考例1で得られた生成物(化合物 No.1)の代わりにネオペンチルジメタクリレートを用いた以外は実施例8と同様の実験を行なった。得られたポリマーの引張強度、伸度はそれぞれ 15.0kgf/cm²、120.5 %であった。

【図面の簡単な説明】

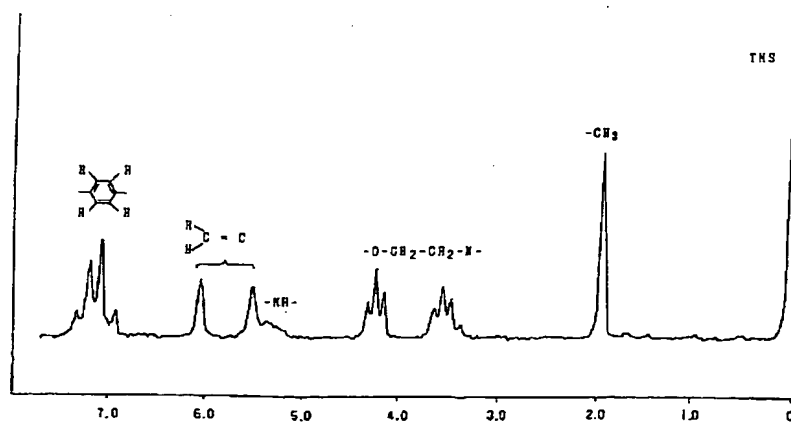
【図1】 2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと2-イソシアナートエチルメタクリレートの1:2の反応生成物の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

*

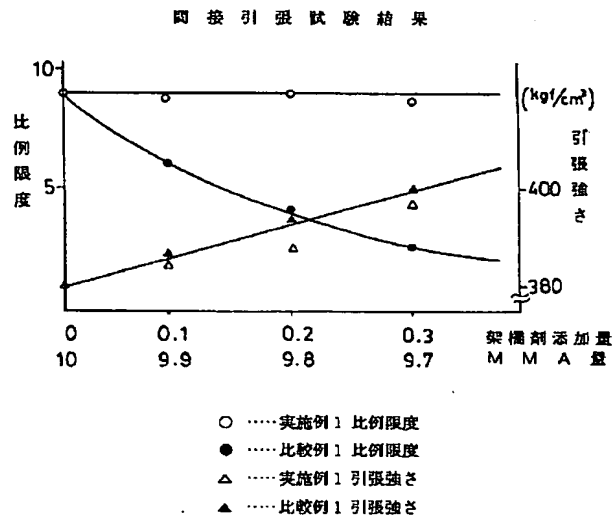
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/02			C 0 9 D 4/02	
11/10			11/10	
C 0 9 J 4/02			C 0 9 J 4/02	
D 0 6 M 15/277			D 0 6 M 15/277	
G 0 3 C 1/79			G 0 3 C 1/79	
G 0 3 F 7/027	5 0 2		G 0 3 F 7/027	5 0 2
H 0 1 B 3/44			H 0 1 B 3/44	C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.